

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-288905

(43)Date of publication of application : 10.10.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/88  
B01J 23/34  
B01J 37/03  
C25B 11/06  
H01M 12/06

(21)Application number : 2002-088471

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 27.03.2002

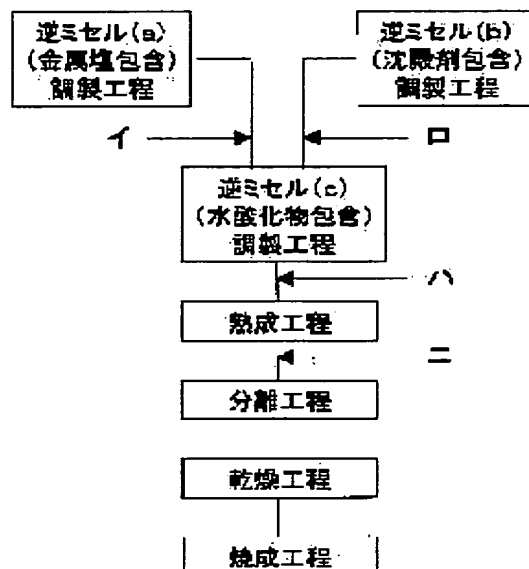
(72)Inventor : YAMAZOE NOBORU  
SHIMANOE KENGO

## (54) METHOD OF MANUFACTURING FOR ELECTRODE CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing an electrode catalyst in a process with high productivity by forming a stable reversed micelle in a short time in the production of the electrode catalyst suitable for oxygen reduction in a reversed micelle method.

SOLUTION: This method for manufacturing the electrode catalyst is that a reversed micelle comprising an aqueous solution of salts of two kinds or more metals and polyoxyethylene alkylether and a reversed micelle comprising a precipitant of the metal salt and alkylether are mixed under the presence of carbon particles in an organic solvent to form a dispersing element, and solids are removed from the dispersing element, and dried and baked.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-288905  
(P2003-288905A)

(43) 公開日 平成15年10月10日 (2003. 10. 10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 M 4/88		H 0 1 M 4/88	K 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/34		B 0 1 J 23/34	M 4 K 0 1 1
37/03		37/03	A 5 H 0 1 8
C 2 5 B 11/06		C 2 5 B 11/06	A 5 H 0 3 2
H 0 1 M 12/06		H 0 1 M 12/06	F
		審査請求 未請求 請求項の数 3	OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-88471(P2002-88471)

(22) 出願日 平成14年3月27日 (2002. 3. 27)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 山添 昇

福岡県春日市松ヶ丘4-32

(72) 発明者 島ノ江 憲剛

福岡県大野城市月の浦2-18-2

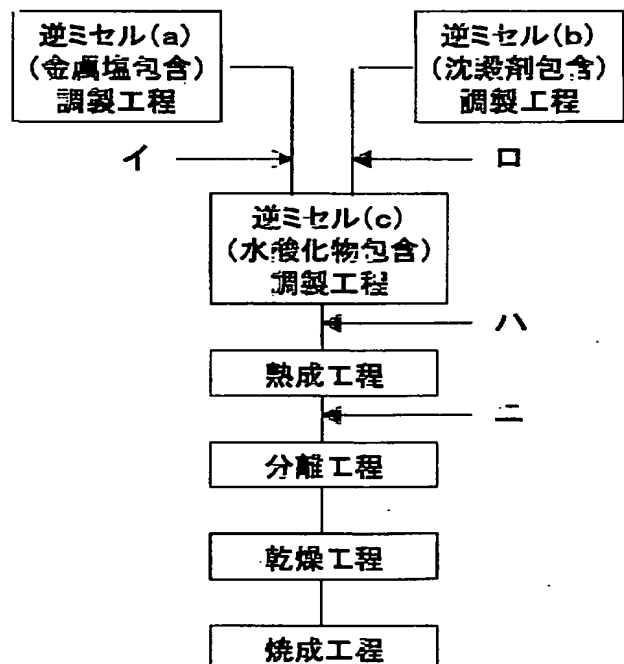
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 逆ミセル法によって酸素還元用として好適な電極触媒を製造するに際して、安定な逆ミセルを常温、短時間で形成させることによって、生産性に優れた工程で電極触媒を製造する方法を提供すること。

【解決手段】 2種類以上の金属の塩の水溶液とポリオキシエチレンアルキルエーテルとからなる逆ミセルと、金属塩の沈殿剤とアルキルエーテルとからなる逆ミセルとを、有機溶媒中で炭素粒子存在下で混合して得られる分散体から固形分を分離し、乾燥、焼成することからなる電極触媒の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(1)～(4)を含む工程によって、炭素微粒子が液体中に分散した分散体を調製し、この分散体を熟成後、固形分を分離し、分離された固形分を焼成することからなる電極触媒の製造方法。

(1) 2種類以上の金属の塩を含む水溶液と有機溶媒とポリオキシエチレンアルキルエーテルとを混合して逆ミセル(a)を含む溶液を調製する工程、(2) 前記金属塩の沈殿剤と有機溶媒とポリオキシエチレンアルキルエーテルとを混合して逆ミセル(b)を含む溶液を調製する工程、(3) 逆ミセル(a)を含む溶液と逆ミセル(b)を含む溶液とを混合して、逆ミセル(c)を含む溶液を調製する工程、および(4) 前記の(1)、

(2) および(3) から選ばれた少なくとも一つの工程において、炭素微粒子を加える工程。

【請求項2】 ポリオキシエチレンアルキルエーテルが、 $\text{CH}_3-(\text{CHR}^1)_m-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$  ( $\text{R}^1$ は、Hまたは炭素数1～5のアルキル基、 $m$ は、1～30の整数、 $n$ は、1～15の整数)であることを特徴とする請求項1記載の電極触媒の製造方法。

【請求項3】 金属塩が、希土類金属、アルカリ金属およびアルカリ土類金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の塩とMn、Co、Fe、NiおよびCrよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属の塩とからなることを特徴とする請求項2記載の電極触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電極触媒、特に、ガス拡散電極に好適な電極触媒、の製造方法に関するものであり、中でも、食塩電解用の酸素陰極、金属-空気電池などに適用される、酸素還元ガス拡散電極に好適な電極触媒の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ガス拡散電極は、水素、酸素、空気などの気体を多孔性の電極に供給して電極上で反応させるもので、気体の有する化学エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出す燃料電池、金属-空気電池などに用いられている。食塩電解の分野では、陰極の反応を現行の水素発生反応から酸素還元反応に転換することにより電解電圧を大幅に削減でき、省エネルギー化が実現可能な陰極として、ガス拡散電極の実用化開発が進められている。

【0003】ガス拡散電極は、用途に応じて各種のものが知られている。水溶液を電解液として用いるものとしては、図1に示す構造のガス拡散電極が用いられる。図1のガス拡散電極は、ガス拡散層1と反応層2との積層構造体であり、内部には電氣的接続をとるための集電体3が埋め込まれている。酸素の供給はガス拡散層側から行われ、反応層は電解液と接している。酸素はガス拡散

層内部を透過拡散した後、反応層に固定化された酸素還元触媒上で還元反応を受ける。

【0004】この酸素還元触媒としては、白金などの貴金属、銀、有機金属錯体などが知られているが、本発明者らは、特開平2-257577号公報および特開平7-289903号公報において、貴金属、銀、有機金属錯体などよりも安価なペロブスカイト型酸化物が、貴金属と同様の酸素還元触媒能を有することを提案した。酸素還元反応が速やかに進行するためには、反応層内で、酸素、酸素還元触媒および電解液からなる三相界面の面積を十分に大きく形成させることが必要であり、酸素還元触媒は微粒子化され、反応層内に高分散固定化されていることが好ましい。

【0005】そこで、本発明者らは、特開2000-67877号公報において、金属塩水溶液と界面活性剤からなる逆ミセルと、金属塩の沈殿剤と界面活性剤からなる逆ミセルとを、有機溶媒中で炭素粒子存在下で混合して得られる分散体を乾燥、焼成することにより、ペロブスカイト型の $\text{LaMnO}_{3.00}$ からなる電極触媒を高分散状態で固定化した炭素粒子が得られ、これを反応層に配置したガス拡散電極が優れた酸素還元性能を示すことを提案した。

【0006】しかしながら、前記公報に記載された電極触媒の製造方法においては、逆ミセルを形成するための分散混合時間に長時間を要することや、逆ミセルの安定性が十分ではなく、その調製および貯蔵などに5℃程度の低温を必要とすることから、製造工程が煩雑化し、品質管理も難しいという問題点があった。加えて、界面活性剤として、前記の公報に具体的に開示されているポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルは、分子内部に芳香環を含むために毒性を有し、環境ホルモンとしての規制の対象となっているため、製造工程の安全面にも配慮が必要である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を解決して、逆ミセル法によって酸素還元用として好適な電極触媒を製造するに際して、安定な逆ミセルを常温、短時間で形成させることによって、生産性に優れた工程で電極触媒を製造する方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、前記の電極触媒の製造方法において、逆ミセルを形成するために、特定のポリオキシエチレンアルキルエーテルを用いることにより、逆ミセル形成に要する分散混合時間が大幅に短縮でき、かつ、その調製が常温付近で可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[1] 下記の(1)～(4)を含む工程によって、炭素微粒子が液体中に分散した分散体を調製し、この分散体を熟成後、固形分を分離し、分離された固形分を焼成することからなる電極触媒の製造方法。

(1) 2種類以上の金属の塩を含む水溶液と有機溶媒とポリオキシエチレンアルキルエーテルとを混合して逆ミセル(a)を含む溶液を調製する工程、(2) 前記金属塩の沈殿剤と有機溶媒とポリオキシエチレンアルキルエーテルとを混合して逆ミセル(b)を含む溶液を調製する工程、(3) 逆ミセル(a)を含む溶液と逆ミセル(b)とを含む溶液を混合して、逆ミセル(c)を含む溶液を調製する工程、および(4) 前記の(1)、

(2) および(3) から選ばれた少なくとも一つの工程において、炭素微粒子を加える工程。

【0010】[2] ポリオキシエチレンアルキルエーテルが、 $\text{CH}_3-(\text{CHR}^1)_m-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$  ( $\text{R}^1$ は、Hまたは炭素数1～5のアルキル基、 $m$ は、1～30の整数、 $n$ は、1～15の整数)であることを特徴とする[1]に記載の電極触媒の製造方法。

[3] 金属塩が、希土類金属、アルカリ金属およびアルカリ土類金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の塩とMn、Co、Fe、NiおよびCrよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属の塩とからなることを特徴とする[2]に記載の電極触媒の製造方法。

【0011】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明は、金属塩の水溶液の沈殿生成反応を逆ミセル内で行わせることによって、微細な電極触媒前駆体を形成させる技術を適用するものである。最初に、図2を用いてその機構を説明する。図2(A)に示すように、有機溶媒4中にポリオキシエチレンアルキルエーテル5および金属塩水溶液を加えて混合すると、ポリオキシエチレンアルキルエーテル5は、親水性基6を内側に、親油性基7を外側にして、金属塩水溶液を包含した逆ミセル8が生成する。また、図2(B)に示すように、有機溶媒中にポリオキシエチレンアルキルエーテルおよび金属塩水溶液から沈殿物を形成させる沈殿剤水溶液を加えて混合すると、沈殿剤水溶液を包含した逆ミセル9が生成する。次いで、両者の逆ミセルを混合すると、図2(C)に示すように、逆ミセルどうしが結合して、逆ミセル中において沈殿反応が進行する。さらに、沈殿反応を完了させることによって、図2(D)に示すように、逆ミセルの大きさに規制された金属水酸化物からなる沈殿物を含有した逆ミセル10を得ることができる。したがって、得られる沈殿物、すなわち、本発明における電極触媒前駆体は、超微粒子が単分散状態で分散した極めて分散性の大きなものとなる。

【0012】図3は、本発明の電極触媒物質の製造工程の一例を説明する図である。金属塩水溶液と界面活性剤からなる逆ミセル(a)の調製工程では、有機溶媒中に

ポリオキシエチレンアルキルエーテルを加え、さらに電極触媒物質の原料となる2種類以上の金属塩の水溶液を加えて攪拌し、逆ミセル(a)を調製する。同様に、逆ミセル(b)の調製工程では、有機溶媒中にポリオキシエチレンアルキルエーテルを加え、前記の金属塩の混合物から金属塩を沈殿させることが可能な沈殿剤の水溶液を加えて攪拌し、逆ミセル(b)を調製する。

【0013】次いで、混合工程において、逆ミセル(a)と逆ミセル(b)とを混合し、攪拌すると、逆ミセル中に金属の混合水酸化物を包含した逆ミセル(c)が形成される。これを熟成工程において熟成した後に、分離工程において、遠心分離、ろ過、洗浄などの方法によって沈殿物を分離し洗浄する。次いで、乾燥工程において乾燥の後に微粉化し、電極触媒物質の前駆体を作製する。さらに、焼成工程において電極触媒物質の前駆体を焼成して電極触媒物質を製造する。電極触媒物質を担持させるための炭素粒子を、イ、ロ、ハおよびこのいずれかの時期に投入することによって、電極触媒物質を分散固定化させた炭素粒子を製造することができる。

【0014】以下、各工程について順を追って具体的な製造方法について述べる。まず、逆ミセル(a)、(b)および(c)の製造工程について説明する。本発明は、逆ミセルを形成するために、ポリオキシエチレンアルキルエーテルを用いる点に大きな特徴がある。ポリオキシエチレンアルキルエーテルは、親油性基であるアルキル鎖( $\text{CH}_3-(\text{CHR}^1)_m-$  ( $\text{R}^1$ は、炭化水素基、好ましくはHまたは炭素数1～5のアルキル基、 $m$ は、 $\text{CH}_3-(\text{CHR}^1)_m$ 基の数で、好ましくは1～30の整数)と親水性基であるポリオキシエチレン鎖 $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-$  ( $n$ は、ポリオキシエチレン基の数、好ましくは1～15の整数)がエーテル結合で結びついたノニオン系の界面活性剤で、一般式 $\text{CH}_3-(\text{CHR}^1)_m-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$ で表わすことができる。

【0015】逆ミセルの形成には、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの親水性部分と親油性部分のバランス、すなわち、 $m/n$ の値が深く関与している。本発明の製造方法においては、 $m/n$ の値の範囲は1.5～3.5が好ましく、より好ましくは1.8～3.0である。 $m/n$ が大きくなりすぎると、界面活性剤の親油性が高くなり、溶媒との親和性が増すため、安定な逆ミセルを形成しにくくなる。その結果、逆ミセルの形成には長時間の分散が必要になり、また形成された逆ミセルの大きさも増大するため、得られた電極触媒前駆体の粒径は大きなものとなり、最終的に製造した電極触媒の活性が低下しやすくなる。逆に、 $m/n$ が小さくなりすぎると、親水性が高くなるため、界面活性剤は有機溶媒中に分散しにくくなり、ポリオキシエチレンアルキルエーテルどうして凝集して、相分離を起こす場合もある。

【0016】逆ミセルの調製及び貯蔵などの温度は、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの水に対する溶解性

と大きく相関する。ポリオキシエチレンアルキルエーテルの水に対する溶解性は、ポリオキシエチレン鎖中のエーテル酸素原子と水分子間の水素結合に基づくことが知られている。その結合解離エネルギーは  $7 \text{ kcal/mol}$  程度で、通常の共有結合のエネルギー  $25 \sim 100 \text{ kcal/mol}$  に比べてかなり弱いために、高温時の熱運動エネルギーによって結合が開裂しやすい。その結果、逆ミセルが壊れて、ある温度以上で溶液が混濁してしまう。この溶液が混濁する温度は曇点と呼ばれている。

【0017】ポリオキシエチレンアルキルエーテルでは、ポリオキシエチレン基の数が増加するにつれて、高温時における水に対する溶解性が大きくなることが知られている。本発明で用いるポリオキシエチレンアルキルエーテルにおいて、前記の親水性部分と親油性部分とのバランス ( $m/n$ ) を考慮し、かつ、高温での逆ミセルの調製を行うためには、 $\text{CH}_3-(\text{CHR})_m$  基の数である  $m$  の値は、好ましくは  $1 \sim 30$ 、より好ましくは  $5 \sim 20$  の整数である。一方、ポリオキシエチレン基の数である  $n$  の値は、好ましくは  $1 \sim 15$ 、より好ましくは  $3 \sim 10$  の整数である。

【0018】ポリオキシエチレンアルキルエーテルとして、具体的には、ポリオキシエチレン(5)ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン(7)セチルエーテルなどを挙げることができる。なお、括弧内の数字は  $n$  の値を表す。本発明は、上記のポリオキシエチレンアルキルエーテルを用いることによって、逆ミセルを形成するための分散混合を、常温、短時間で行うことが可能になり、得られた逆ミセルを常温で、長期間安定に保存することができる。さらに、本発明のポリオキシエチレンアルキルエーテルは、環境ホルモンとしての規制の対象外であるために、安全に電極触媒を製造することができる。

【0019】逆ミセルの形成に利用可能な有機溶媒としては、種々の化合物が挙げられるが、中でも、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、ヘプタン、トルエンが好ましい。逆ミセル中の水滴の大きさを調節する目的でアルコール類を添加することができる。逆ミセル(a)の製造に用いられる金属塩は、2種類以上の金属の塩からなり、目的とする電極触媒の種類および組成に応じて選択することができる。中でも、希土類金属、アルカリ金属およびアルカリ土類金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の塩と、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$  および  $\text{Cr}$  よりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属の塩との組み合わせが好ましい。金属塩の種類としては、硝酸塩、塩化物、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩などが挙げられ、硝酸塩が好ましい。

【0020】逆ミセル(b)の製造に好適な沈殿剤としては、希土類硝酸塩をはじめとする金属塩から水酸化物などの形態で懸濁液を生成することができるアンモニア

水、テトラアルキルアンモニウムなどの、金属成分を含有しないアルカリを用いることが好ましい。特に、ガス拡散電極用の触媒としては、アンモニア水を用いた場合よりも、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた場合の方が、ペロブスカイト相の生成温度が低いいため、炭素粒子とともに焼成する際に、低温度で焼成を行うことができるので好ましい。それぞれの金属塩の沈殿剤を混合して用いてもよいし、共通の沈殿剤を用いてもよい。

【0021】本発明の逆ミセルの組成は、使用するポリオキシエチレンアルキルエーテル、有機溶媒、金属塩および沈殿剤の種類によって変化するが、逆ミセル(a)においては、界面活性剤が  $20 \sim 60$  重量部、有機溶媒が  $40 \sim 80$  重量部、金属塩の水溶液が  $1 \sim 10$  重量部の範囲が好ましく、金属塩水溶液の濃度は  $0.1 \text{ mM} \sim 5 \text{ M}$  の範囲が好ましい。逆ミセル(b)においては、界面活性剤が  $20 \sim 60$  重量部、有機溶媒が  $40 \sim 80$  重量部、沈殿剤の水溶液が  $1 \sim 10$  重量部の範囲が好ましく、沈殿剤水溶液の濃度は  $1 \sim 50$  重量%の範囲が好ましい。逆ミセル(a)および逆ミセル(b)を混合して逆ミセル(c)を調製するための、金属塩と沈殿剤の組成は、モル比で、金属塩：沈殿剤 =  $1 : 1 \sim 1 : 10000$  が好ましく、より好ましくは、金属塩：沈殿剤 =  $1 : 10 \sim 1 : 5000$  の範囲である。

【0022】金属塩水溶液と沈殿剤水溶液の合計とポリオキシエチレンアルキルエーテルの重量比によって、逆ミセル(c)の大きさが変化する。すなわち、逆ミセル(c)内に生成する金属塩の混合水酸化物の粒子径が変化する。この粒子径は、レーザー粒径分布測定装置により、逆ミセル(c)が有機溶媒中に分散したままで直接測定することが可能である。水溶液の重量比が大きいほど、得られる混合水酸化物の粒子径は大きくなる。界面活性剤の種類によって、好ましい金属塩水溶液と沈殿剤水溶液の合計と界面活性剤の重量比は変化するが、金属塩水溶液と沈殿剤水溶液の合計：界面活性剤 =  $10 : 1 \sim 0.1 : 1$  が好ましく、より好ましくは  $5 : 1 \sim 0.5 : 1$  の範囲である。

【0023】逆ミセル(a)は、有機溶媒に界面活性剤を加えて攪拌し、均一に分散させた後に、金属塩の水溶液を加え、さらに攪拌することにより形成することができる。目的とする金属酸化物の組成に応じて、数種類の金属の塩を加える必要があるが、それぞれの金属塩の水溶液を、単独で順次加えてもよく、同時に加えてもよい。予め、数種類の金属塩を含む水溶液を調製しておき、それを加えることも可能である。逆ミセル(b)は、有機溶媒に界面活性剤を加えて攪拌し、均一に分散させた後に、沈殿剤の水溶液を加え、さらに攪拌することにより形成させることができる。

【0024】逆ミセル(c)は、逆ミセル(a)を含む溶液と逆ミセル(b)を含む溶液を混合することにより

形成できるが、その混合方法は、逆ミセル(a)を含む溶液に逆ミセル(b)を加えてもよいし、その逆でもよい。逆ミセル調製のための分散混合には、羽根付き攪拌棒を用いる方法、ホモジナイザを用いる方法、超音波分散機を用いる方法など、各種の方法を用いることが可能であるが、好ましくは羽根付き攪拌棒である。

【0025】逆ミセル調製時の温度および分散時間は、分散方法はもちろん、使用する界面活性剤、有機溶媒、金属塩および沈殿剤の種類、組成によって変化するが、5~25℃の範囲において、数分~12時間の分散で調製することが可能である。電極触媒物質を担持する炭素粒子の混合方法には、逆ミセル(a)と逆ミセル(b)との混合前の、図3のイまたはロで示す、少なくともいずれか一方において混合する方法、混合工程と熟成工程の間のハで示す工程で混合する方法、熟成工程と分離工程の間のニで示す工程で混合する方法などを挙げることができる。炭素粒子をいずれの状態の逆ミセルに加えても、炭素粒子は高度に分散されるので、有機溶媒中で金属水酸化物を包含した逆ミセルと炭素粒子の良好な分散体を得ることができる。

【0026】本発明で使用される炭素粒子は、微粒子状のものであり、例えば、BET比表面積が30~2000 $\text{m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックを挙げることができ、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、およびサーマルブラックなどと称されるものを使用することができる。炭素粒子の粒径は、0.01 $\mu\text{m}$ ~0.1 $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0027】次に、前記の分散体を熟成する工程について説明する。熟成は、逆ミセル(a)と逆ミセル(b)との混合による沈殿反応を完了させ、未反応の逆ミセル(a)と逆ミセル(b)を除去するために行う。十分な熟成を行うことにより、逆ミセル(c)の大きさは均一なものとなり、得られる電極触媒前駆体は、粒子径が非常によく揃ったものとなる。熟成を行う温度は、逆ミセルの調製を行った温度以下が好ましい。それよりも高いと、熱運動によって逆ミセルが壊れて、溶液が混濁しやすくなり、逆ミセル内の金属の混合水酸化物は凝集して、粒子径が大幅に増大しやすくなる。熟成させる時間は、沈殿生成反応が完了するのに必要な時間であり、12時間以上が好ましい。

【0028】次に、分離、乾燥、焼成、粉碎工程について説明する。分離工程では、有機溶媒およびポリオキシエチレンアルキルエーテル中から電極触媒物質の前駆体と炭素粒子との分散体を取り出す工程である。分離方法は、前記の分散体を取り出すことができるいかなる方法も用いることができるが、例えば、遠心分離によって、前記分散体をポリオキシエチレンアルキルエーテルを含んだゲルの状態で有機溶媒から分離した後、濾過し、さらに界面活性剤を溶解できるエタノールなどのアルコール類や水を用いてゲルを洗浄して、ポリオキシエチレン

アルキルエーテルを除去する方法などが挙げられる。

【0029】乾燥工程では、分離工程で得られた電極触媒物質の前駆体と炭素粒子との分散体から水分を除去して、電極触媒物質の前駆体が担持された炭素粒子を得る。乾燥方法は、水分が除去されればどのような方法でもよい。乾燥機やオープン中において、100℃程度で12時間以上保持する方法、真空乾燥機などを用いる方法などが挙げられる。焼成工程は、乾燥工程で得られた電極触媒物質の前駆体が担持された炭素粒子を加熱焼成して電極触媒を得る工程である。本発明の電極触媒物質の前駆体は微粒子化されているため、金属塩の焼成またはある種の有機酸塩の焼成による方法に比べて、低温度での焼成によって電極触媒物質を形成することができる。

【0030】加熱焼成の条件は、電極触媒物質である金属酸化物が単一相で得られる温度および保持時間であれば、どのような条件でもよいが、温度は300~800℃が好ましく、より好ましくは350~700℃である。保持時間は1~10時間が好ましい。担体の炭素粒子の酸化が進行しないように、窒素などの非酸化雰囲気において加熱焼成することが好ましいが、炭素粒子が酸化を受けないような低温で金属酸化物が形成できれば、空気中や酸素を含んだ雰囲気であっても加熱焼成は可能である。

【0031】電極触媒物質である金属酸化物として、本発明では、2種類以上の金属を含む酸化物を用いる。単一の金属を用いた酸化物酸素還元用の電極触媒物質として、例えば、 $\text{MnO}_2$ などが知られているが、白金などの貴金属、銀、有機金属錯体などに比べると活性がかなり低い。2種類以上の金属を含む酸化物を用いる技術に関して、本発明者らは、既に、特開平2-257577号公報および特開平7-289903号公報において、2種類以上の金属を含むペロブスカイト型酸化物が、貴金属と同様の酸素還元触媒能を有することを提案しており、DENKIKAGAKU誌、第62巻、158頁(1994年)には、ペロブスカイト酸化物中の金属種の変更、第3及び第4成分の添加などによって、触媒活性および化学的安定性を制御可能であることを提案している。

【0032】金属塩として、希土類金属、アルカリ金属およびアルカリ土類金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の塩とMn、Co、Fe、NiおよびCrよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属の塩とを用いた場合に製造される電極触媒としての金属酸化物は、一般式 $\text{XYO}_\alpha$ で表される(Xは、希土類金属、アルカリ金属およびアルカリ土類金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属、Yは、Mn、Co、Fe、NiおよびCrよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属)。 $\alpha$ は、2.4~3.5の範囲である。酸素分圧の調整および金属塩の組成によって、

$\alpha$ の値を制御することが可能である。例えば、 $\text{LaMnO}_3$ においては、窒素などの不活性ガス中で加熱処理することにより、 $\text{LaMnO}_{3.00}$ が得られるが、空気中で加熱処理することにより、 $\text{LaMnO}_{3.15}$ を得ることができる。また、加熱焼成処理前に、必要に応じて、電極触媒物質の前駆体が担持された炭素粒子を粉碎しておくことも可能である。粉碎には、乳鉢、各種ミルなど様々な方法を使用することができる。

【0033】以上の工程を通して得られた電極触媒物質は、粉末X線回折法により結晶構造が決定でき、電子顕微鏡による観察からその粒子径を確認することが可能である。本発明の製造方法により得られた電極触媒物質のいくつかについて構造決定を行った結果、金属酸化物として、 $\text{LaMnO}_{3.00}$ 、 $\text{LaCoO}_3$ 、 $\text{LaFeO}_3$ 、 $\text{LaNiO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ )、さらに $\text{LaMnO}_{3.15}$ 、 $\text{SrCoO}_{2.5}$ などを製造できることが確認できた。

【0034】得られた電極触媒の粒子径は3~20nm程度であり、炭素粒子中に高分散されている。本発明の製造方法によると、炭素粒子に対する電極触媒物質の重量が0.1~90重量%のものが製造可能であるが、電極触媒として、好ましくは3~50重量%である。電極として成形した際に、電極触媒物質が少なすぎると十分な酸素還元性能が得られない。一方、電極触媒物質が多すぎると、電極触媒物質は酸化物であるために電極の電気抵抗が増大し、逆に性能が低下する。

【0035】上記電極触媒の効果を調べるために、以下の方法によりガス拡散電極を作製し、酸素還元反応についての電極特性を評価した。まず、ガス拡散電極の製造方法について説明する。ガス拡散電極は、図1に示すように、ガス拡散層1と反応層2の積層構造体であり、内部には電気的接続をとるための集電体3が埋め込まれている。酸素の供給はガス拡散層側から行われ、反応層は電解液と接している。酸素はガス拡散層内部を透過拡散した後、反応層に固定化された酸素還元触媒上で還元反応を受ける。

【0036】ガス拡散層は、酸素がその内部を速やかに透過し、反応層全体に均一に拡散することが必要であり、かつ、反応層側からの電解液の浸透を抑制する役割も要求される。これらの2つの機能が満たせるものであれば、どのようなものでもよいが、ここでは、炭素粒子を親水性の大きなポリテトラフルオロエチレンで結着させたものをガス拡散層に用いる。具体的には、ガス拡散層用の粒子として、炭素粒子をアルコール水溶液などに分散させた後に、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂のディスパージョンを混合して分散させて、濾過、乾燥して得られた粒子を用いることができる。ガス拡散層には、親水性が高く、粒子径の大きい炭素粒子を用いることが好ましい。

【0037】反応層は、酸素還元触媒が高分散されて固定化され、酸素、酸素還元触媒および電解液からなる三相界面の面積を十分大きく形成させることが必要である。反応層用の粒子としては、本発明の製造方法によって電極触媒を担持した炭素粒子をポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂のディスパージョンを混合して、アルコールなどの分散剤を用いて分散した後に、濾過、乾燥した後に微粉化した粒子を用いることができる。

【0038】集電体としては、電気的接続をとるために十分な電気伝導度を有し、かつ、酸素還元反応が起こる電位において溶解および腐食などが起きない材料であればどのようなものでもよいが、ニッケルや銅などの金網、発泡体などを用いることができる。ガス拡散電極は、所定の形状の金型内に集電体用のニッケル金網などを設け、集電体上にガス拡散層用の粒子を充填して冷間プレスを行った後に、反応層用の粒子を充填して冷間プレスを行い、最終的にホットプレスによってポリテトラフルオロエチレンを溶融させて一体化することによって、製造することができる。

【0039】以上の方法で得られたガス拡散電極を、電気化学特性評価用のセルに装着し、ガス拡散層側から酸素または空気を供給して酸素還元反応を行わせ、各電流密度における電極電位を測定することによって、電極性能を評価することができる。

#### 【0040】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【実施例1】(反応層用粉末の調製)シクロヘキサン50mlに、ポリオキシエチレン(5)ラウリルエーテル7.52gを加えて攪拌し、これに濃度0.2mMの硝酸ランタン水溶液1mlと濃度0.2mMの硝酸マンガン水溶液1mlを加えて、透明になるまで攪拌し、逆ミセル(a)を含む溶液を得た。攪拌は5℃で、5分間行った。次に、シクロヘキサン150mlにポリオキシエチレン(5)ラウリルエーテル22.5gを加えて攪拌し、さらに濃度10重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液3mlを加えて、透明になるまで攪拌し、逆ミセル(b)を含む溶液を得た。攪拌は5℃で、2時間行った。

【0041】次いで、逆ミセル(a)を含む溶液にカーボンブラック[(株)ライオン製のケッチェンブラック(登録商標)EC600JD(BET比表面積1270 $\text{m}^2/\text{g}$ )]を240mg混合し、1時間攪拌したあとに逆ミセル(b)を含む溶液を混合した。混合後、ランタンとマンガンの混合水酸化物の懸濁物を包含した逆ミセル(c)が得られた。ダイナミック光散乱高度計(大塚電子社製DLS-700)を用いて、水酸化物を包含した逆ミセルの粒子径を測定したところ、8nmであっ



た。

【0042】前記の逆ミセルを含む溶液を24時間熟成した後、遠心分離機（（株）日立製作所製のCENTRIFUGE（商標）05P-20B）を用いて6時間遠心分離を行い、沈殿を分離した後に濾過して、エタノールおよび水で洗浄した。得られた固形物を100℃において12時間乾燥した後に、乳鉢で粉碎し、電極触媒前駆体を担持した炭素粒子を得た。次いで、電極触媒前駆体を担持した炭素粒子を、窒素雰囲気において600℃で5時間焼成して電極触媒前駆体からペロブスカイト酸化物の電極触媒を形成した。

【0043】得られた電極触媒は、粉末X線回折装置（理学電機社製のRNT2000）を用いて、Cu-K $\alpha$ 線をX線源として、 $2\theta=20^{\circ}\sim80^{\circ}$ の範囲で測定したところ、ペロブスカイト型の $\text{LaMnO}_{3.00}$ であることを確認することができた。得られた電極触媒を担持した炭素粒子の375mgを、ブタノール：水=1：10（容量比）の500mlに加え、ポリテトラフルオロエチレンジスパーション〔（ダイキン工業社製のPOLYFLON（登録商標）TFE D-1（固形分60重量%））〕を125mg加えて1時間攪拌して濾過し、100℃において24時間乾燥させた。次いで、ミル（松下電工社製のMK-52M）で微粉化して反応層用粉末を得、これをエタノールおよび水で洗浄した。

【0044】（ガス拡散層用粉末の調製）カーボンブラック（電気化学工業社製のデンカブラックAB-7（登録商標））：界面活性剤（ロームアンドハース社製のトライトンX-100）：水=1：1：30（重量比）の混合物に、ポリテトラフルオロエチレンジスパーション（ダイキン工業製のPOLYFLON（登録商標）TFE D-1 固形分60重量%）を、カーボンブラック：ポリテトラフルオロエチレン=7：3（重量比）となるように加えて、ミキサー（（株）日立製作所製のVA-950）で5分間攪拌した。得られた懸濁液を凍結し、解凍の後に吸引濾過を行い、得られた固形物を100℃において24時間乾燥した後に、ミキサーで粉碎して微粉化した。次いで、大気中において280℃で3時間熱処理を行い、界面活性剤の分解を行った。その後、さらにミルを用いて微粉化することによってガス拡散層用粉末を得た。

【0045】（ガス拡散電極の作製）内径20mmのホットプレス用金型の底部にアセトンで脱脂したアルミニウム箔を載置し、アルミニウム箔上に、線径0.1mm、100メッシュのニッケル網を置き、ガス拡散層用粉末を40mg充填し、160kg/cm<sup>2</sup>で冷間プレスをした。次いで、冷間プレスしたガス供給粉末上に反応層用粉末を25mg充填して、320kg/cm<sup>2</sup>で冷間プレスを行った。その後、金型ごと700℃に保った箱型電気炉の中に投入して、370℃まで昇温させた後、640kg/cm<sup>2</sup>で3秒間ホットプレスし、次い

で、水中で急冷してガス拡散電極を得た。

【0046】（ガス拡散電極の電気化学特性の評価）得られたガス拡散電極を電気化学特性評価用のセルに取り付け、60℃の8Mの水酸化カリウム水溶液中で、ガス拡散層側から空気を300ml/minで供給して、酸素還元反応の電気化学特性の評価を行った。電気化学特性評価用のセルは、内部に酸素供給用および排出用の流路が形成されており、Oリングを介してガス拡散電極を取り付けることにより、セル内部の気密を保つ構造になっている。これを電解槽に取り付け、反応層側のみが60℃の8M水酸化カリウム水溶液に露出した状態で、ガス拡散層側から酸素を供給して、電気化学特性の評価を実施した。ガス拡散電極の有効面積は1.54cm<sup>2</sup>である。ポテンシオスタット・ガルバノスタットには、北斗電工社製のHA-305を用い、対極には、白金板電極、参照電極には、水銀/酸化水銀電極を用いた。

【0047】電気化学特性を評価した結果を図4に示す。横軸に電流密度、縦軸に水銀/酸化水銀電極に対する電位を示す。

【0048】

【比較例1】逆ミセル（a）を含む溶液及び逆ミセル（b）を含む溶液の調製において、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの代わりに、界面活性剤として、ポリオキシエチレン（5）ノニルフェニルエーテルを用いること以外は実施例1と同様の方法で、前記溶液を調製した。ポリオキシエチレン（5）ノニルフェニルエーテルは、逆ミセル（a）を含む溶液の調製には8.2g、逆ミセル（b）を含む溶液の調製には24.6gを使用した。逆ミセル（a）を含む溶液は、5℃で5分間の攪拌で得られたが、逆ミセル（b）を含む溶液の調製には5℃で9時間の攪拌時間を要した。

【0049】逆ミセル（a）を含む溶液にカーボンブラックを混合した後、逆ミセル（b）を含む溶液を混合して得られたランタンとマンガンの混合水酸化物の懸濁物を包含した逆ミセル（c）の水酸化物の粒子径を測定したところ、8nmであった。得られたガス拡散電極の電気化学特性の評価結果を図4に示す。

【0050】

【実施例2】逆ミセル（a）を含む溶液および逆ミセル（b）を含む溶液の調製において、界面活性剤としてポリオキシエチレン（7）セチルエーテルを用いること以外は実施例1と同様の方法で、前記溶液を調製した。ポリオキシエチレン（7）セチルエーテルは、逆ミセル（a）を含む溶液の調製には10.18g、逆ミセル（b）を含む溶液の調製には30.56gを使用した。逆ミセル（a）を含む溶液は、15℃で5分間の攪拌で得られ、逆ミセル（b）を含む溶液の調製には15℃で8時間の攪拌時間を要した。

【0051】逆ミセル（a）を含む溶液にカーボンブラックを混合した後、逆ミセル（b）を含む溶液を混合し

て得られたランタンとマンガンの混合水酸化物の懸濁物を包含した逆ミセル(c)の水酸化物の粒子径を測定したところ、11nmであった。得られたガス拡散電極の電気化学特性を評価した結果を図4に示す。

【0052】

【比較例2】逆ミセル(a)を含む溶液及び逆ミセル(b)を含む溶液の調製において、界面活性剤としてポリオキシエチレン(5)ノニルフェニルエーテルを用いること以外は実施例2と同様の方法で、前記溶液を調製した。逆ミセル(a)を含む溶液は、15℃で5分間の攪拌で得られたが、逆ミセル(b)を含む溶液は15℃では、いくら攪拌しても、液が白濁して得ることができなかった。その結果、電極触媒前駆体および電極触媒、ガス拡散電極を得ることができなかった。

【0053】表1に、実施例1および2、ならびに比較

例1および2において、逆ミセル(a)を含む溶液及び逆ミセル(b)を含む溶液の調製時の温度と調製に要した攪拌時間、逆ミセル(c)中の水酸化物の粒子径、さらに $-300\text{mA}/\text{cm}^2$ における電極電位を示す。従来用いられてきたポリオキシエチレン(5)ノニルフェニルエーテルに比べて、ポリオキシエチレン(5)ラウリルエーテルにおいては、逆ミセル溶液の調製に要する攪拌時間が大きく短縮できており、ポリオキシエチレン(7)セチルエーテルにおいては、より高温での逆ミセル調製が実現できた。また、 $-300\text{mA}/\text{cm}^2$ における電極電位にほとんど差はなく、高い酸素還元性能が確認できた。

【0054】

【表1】

	逆ミセルの 形成温度	逆ミセル形成に 要する攪拌時間		逆ミセルC 混合水酸化物 の粒子径	$-300\text{mA}/\text{cm}^2$ での電極電位 (vs.Hg/HgO)
		逆ミセルA	逆ミセルB		
実施例1	5℃	5分	2時間	8 nm	-120mV
比較例1		5分	9時間	8 nm	-113mV
実施例2	15℃	5分	8時間	11 nm	-119mV
比較例2		5分	調製不可	×	×

【0055】

【発明の効果】本発明によると、酸素還元用電極触媒として高性能を示す、金属酸化物を高分散固定化させた炭素粒子を、従来技術よりも生産性が高い製造工程で製造できるものである。すなわち、逆ミセルを形成するための分散混合時間を大幅に短縮でき、逆ミセルの形成に、従来、5℃程度の低温を必要としていたところを、本発明では、常温に近い温度で、安定に形成させることが可

能となる。

【図面の簡単な説明】

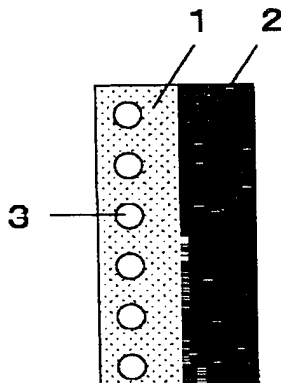
【図1】ガス拡散電極の1例を示す図。

【図2】逆ミセル中での沈殿の生成反応の説明図。

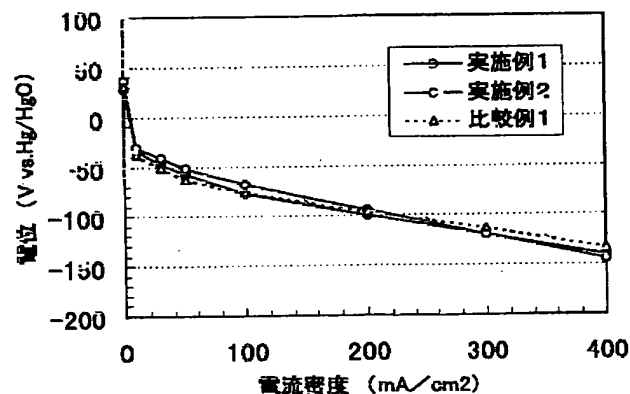
【図3】本発明の電極触媒の製造工程の説明図。

【図4】実施例および比較例のガス拡散電極の電気化学的特性の説明図。

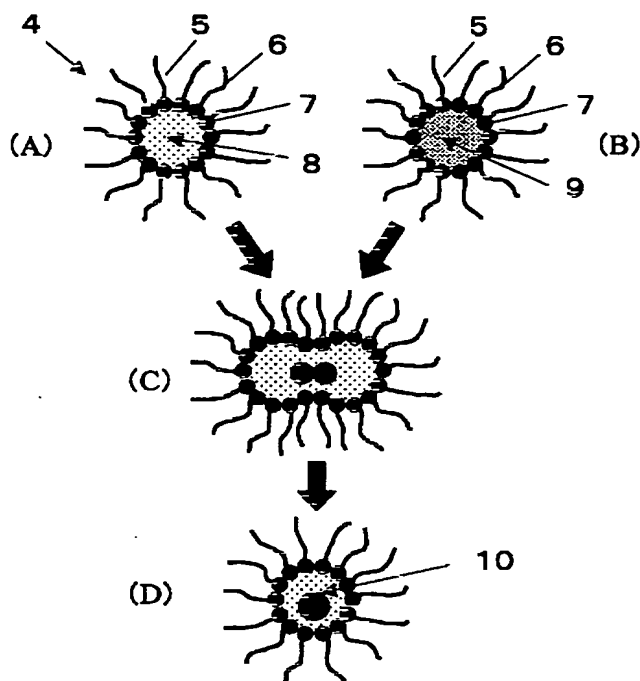
【図1】



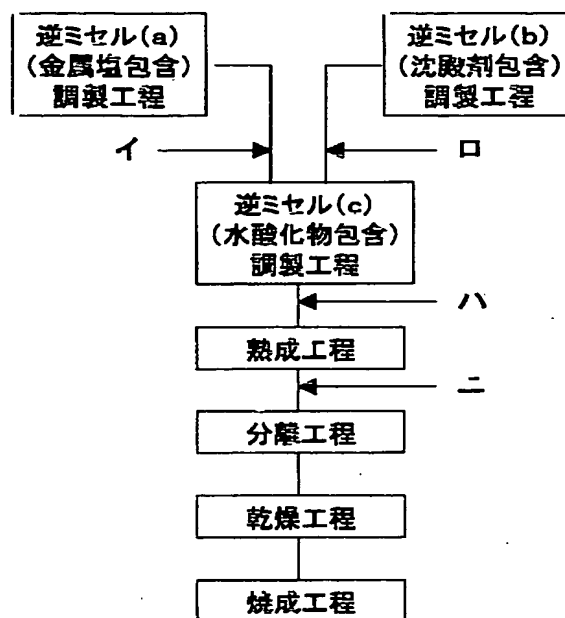
【図4】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA08A BA08B  
 BA21C BB06B BC01A BC08A  
 BC38A BC42B BC58A BC62A  
 BC62B BC66A BC67A BC68A  
 BE07C CB81 CC32 CC40  
 DA05 EA01X EA01Y EC23  
 FA01 FA02 FB04 FB09 FB30  
 FB80 FC03  
 4K011 AA04 AA12 AA23 AA48 AA69  
 CA04 CA13 DA03  
 5H018 AA10 AS03 BB01 BB12 BB16  
 EE05 EE11 EE16  
 5H032 AA01 AS11 BB02 BB05 BB06  
 BB07 EE01 EE04 EE20

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**